

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

8. E5793-01

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-034594

(43)Date of publication of application : 02.02.2000

(51)Int.CI.

C25D 3/38

C25D 7/12

H01L 21/288

(21)Application number : 10-214780

(71)Applicant : JAPAN ENERGY CORP

(22)Date of filing : 15.07.1998

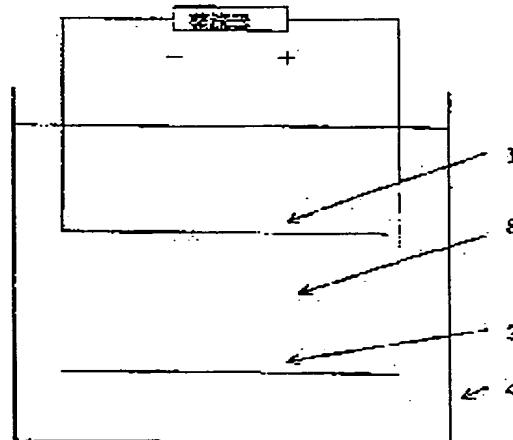
(72)Inventor : OKUBO RIICHI
SEKIGUCHI JIYUNNOSUKE

(54) METHOD FOR COPPER PLATING AND SOLUTION FOR COPPER PLATING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a controlled copper crystalline morphology when copper used as a semiconductor wiring material is formed by electrolytic copper plating and, especially to obtain such a property that the plating material can be sufficiently embedded in a trench when a semiconductor wafer having the trench is plated.

SOLUTION: The solution 3 for copper plating, which is used for depositing copper on the surface of a semiconductor wafer 1 by electrolytic copper plating, is prepared by controlling the concentration of chlorine to be 0.5 mg/l and adding, as an additive, at least one organic sulfur compound [organic monovalent sulfur compound such as disodium bis(sulfo)disulfide, disodium bis(1-sulfomethyl)disulfide, disodium bis(2-sulfoethyl)disulfide, disodium bis(3-sulfopropyl)disulfide and tetramethylthiuram monosulfide]. A representative composition of the solution for electrolytic copper plating is composed of 0.1-100 g/l, expressed in terms of Cu, copper sulfate, 0.1]-500 g/l sulfuric acid, 1-500 μ mol/l organic sulfur compound and the balance water.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

ある。もちろん、これらの有機硫黄化合物を使用する場合においては、塩漬の混入のないよう精製を行う必要があることは云うまでもない。また、これらの有機硫黄化合物の濃度については、電気化学的試験法 (CVS) や高速液体クロマトグラフィー (HPLC) により測定する方法がすでに開発されており、管理が容易である。また、有機硫黄化合物の濃度はできるだけ少ない方が、管理は容易である。有機硫黄化合物濃度は $1 \sim 50 \mu\text{m}$ 0.1/L (好ましくは、 $4 \sim 20 \mu\text{m}$ 0.1/L) とする。下限値実測では、半導体ウェーハ上のトレンドへの埋め込み特性が劣化する。他方、上限値を超えると、折出物の特性が劣化する。

[0019] 本発明のめっき液において、例えば、ポリエチレンゴリコール、ポリブリレンゴリコール、4級アンニキウム塩、セラチンなどの界面活性剤を併用することができる。これらは、電気めっきの電気化学反応において分離を大きくし、めっきで析出した鋼の結晶の大きさを均一化し、また、析出皮膜の相手による膜厚の均一化の改善に効果がある。もちろん、これらの界面活性剤を使用する場合には、塩漬の混入のないよう精製を行なう必要があるのは云うまでもない。界面活性剤は $1 \sim 1000 \mu\text{m}$ の濃度範囲で一概に使用される。

[0020] 本発明の方法により析出した電気めっき膜厚は、半導体ウェーハの表面のトレンドが埋められ、その後の工程である CMP による平坦化によって配線が

形成される目的に適する範囲であり、半導体加工業者により異なるが、一般的には $1 \sim 3 \mu\text{m}$ である。

[0021] 本方法により析出した電気めっき皮膜は、あっさり後に通常行われるアニーリング (約 400 °C) による結晶の大きさがほとんど変化がなく、根ねが千人ほどの結晶が得られる。これは、従来の多量の有機硫黄剤を加えた塩から析出物がめっき後は数百人程度で、アニーリングにより数千人まで粗大化するとは状況が異なる。このようアーニーリングによる結晶の形態変化が少ないとすることは、その形態変化の過程においてボイドなどの発生が起こりにくくなる。このような耐熱性の要求される用途に対しては、鋼の結晶が柱状結晶であると、膨張抑制による疲労によりクラックの発生、さらには破壊の可能性があり、結晶形態は、等軸晶が最もよいとされている。本発明の方法では、等軸晶の鋼析出物が得られる。従って、この目的のための鋼析出物として好ましいものである。

[0022] [実施例] 実施例及び比較例に基づいて本発明を説明する。塩漬濃度は、研磨組成物による濃度比較法により測定した。

[0023] [実施例 1～4 及び比較例 1～5] 次の表に示すめっき液を調製し、電気めっきを行った。

[0024] [表 1]

25

16

15

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

析出し、また、不純物レベルも低かった。しかし、レンチへの埋め込み特性について違いが生じた。そこで、レンチへの埋め込み特性について、S-1ウェバーにT_a (0.05 μm) / Cu (0.05 μm) をスパッタしたものを利用した。前回は25°C、電流密度は2.0/dm²とし、1.5 μm相当のめっきを行った。レンチのパターンは、深さが1.0 μm、幅が

0.5 μmの3種類とした。すなわちアスペクト比で、2.0、1.5、及び1.0の3種類である。それでのレンチへの埋め込み特性についての結果は表5の通りである。すなわち、アスペクト比で、4.0、3.0、2.0の3種類である。それぞれのレンチへの埋め込み特性が1 μm、幅が0.5 μm、0.65 μm、及び1.0 μmの3種類とした。すなわちアスペクト比で、2.0、1.5、及び1.0の3種類である。それでのレンチへの埋め込み特性についての結果は表5の通りである。

[表5]

アスペクト比1.00の場合のレンチへの埋め込み特性		アスペクト比1.50の場合のレンチへの埋め込み特性		アスペクト比2.00の場合のレンチへの埋め込み特性	
実験例1	良好	良好	良好	良好	良好
実験例2	良好	良好	良好	良好	良好
実験例3	良好	良好	良好	良好	良好

[0030] このように、本発明の方法により、レンチへの埋め込み特性が向上した。すなわち、アスペクト比が2.0と高くなつた場合には、実験例1では良好な埋め込み特性が得られたのに対して、比較例1及び比較例2ではボイドが発生した。

使 用 波		電 流	
実験例5	実験例1と同じ	バルス	PR
実験例6	同 上	バルス	バルス
比較例6	比較例1と同じ	PR	PR
比較例7	同 上	PR	バルス
比較例8	比較例4と同じ	PR	PR
比較例9	同 上	PR	PR

[0031] それぞれ実験の段階は次の通りとし、その他の条件は前記と同じとした。

バルス電流 (実験例5、比較例6及び8)
on time : 0. 25 ms, 8 A/dm²
off time : 0. 75 ms

PR電流 (実験例6、比較例7及び9)

[表4]

[表5]

[表6]

[表7]

[表8]

[表9]

[表10]

[表11]

[表12]

[表13]

[表14]

[表15]

[表16]

[表17]

[表18]

[表19]

[表20]

[表21]

[表22]

[表23]

[表24]

[表25]

[表26]

[表27]

[表28]

[表29]

[表30]

[表31]

[表32]

[表33]

[表34]

[表35]

[表36]

[表37]

[表38]

[表39]

[表40]

[表41]

[表42]

[表43]

[表44]

[表45]

[表46]

[表47]

[表48]

[表49]

[表50]

[表51]

[表52]

[表53]

[表54]

[表55]

[表56]

[表57]

[表58]

[表59]

[表60]

[表61]

[表62]

[表63]

[表64]

[表65]

[表66]

[表67]

[表68]

[表69]

[表70]

[表71]

[表72]

[表73]

[表74]

[表75]

[表76]

[表77]

[表78]

[表79]

[表80]

[表81]

[表82]

[表83]

[表84]

[表85]

[表86]

[表87]

[表88]

[表89]

[表90]

[表91]

[表92]

[表93]

[表94]

[表95]

[表96]

[表97]

[表98]

[表99]

[表100]

[表101]

[表102]

[表103]

[表104]

[表105]

[表106]

[表107]

[表108]

[表109]

[表110]

[表111]

[表112]

[表113]

[表114]

[表115]

[表116]

[表117]

[表118]

[表119]

[表120]

[表121]

[表122]

[表123]

[表124]

[表125]

[表126]

[表127]

[表128]

[表129]

[表130]

[表131]

[表132]

[表133]

[表134]

[表135]

[表136]

[表137]

[表138]

[表139]

[表140]

[表141]

[表142]

[表143]

[表144]

[表145]

[表146]

[表147]

[表148]

[表149]

[表150]

[表151]

[表152]

[表153]

[表154]

[表155]

[表156]

[表157]

[表158]

[表159]

[表160]

[表161]

[表162]

[表163]

[表164]

[表165]

[表166]

[表167]

[表168]

[表169]

[表170]

[表171]

[表172]

[表173]

[表174]

[表175]

[表176]

[表177]

[表178]

[表179]

[表180]

[表181]

[表182]

[表183]

[表184]

[表185]

[表186]

[表187]

[表188]

[表189]

[表190]

[表191]

[表192]

[表193]

[表194]

[表195]

[表196]

[表197]

[表198]

[表199]

[表200]

[表201]

[表202]

[表203]

[表204]

[表205]

[表206]

[表207]

[表208]

[表209]

[表210]

[表211]

[表212]

[表213]

[表214]

[表215]

[表216]

[表217]

[表218]

[表219]

[表220]

[表221]

[表222]

[表223]

[表224]

[表225]

[表226]

[表227]

[表228]

[表229]

[表230]

[表231]

[表232]

[表233]

[表234]

[表235]

[表236]

[表237]

[表238]

[表239]

[表240]

[表241]

[表242]

[表243]

[表244]

[表245]

フロントページの続き

フターム(番号)	4K023	AM19	BB05	CA01	CB08	CD11
	DA07					
4K024	AM09	AB01	AB03	AB15	BA11	05
	BB12	BC10	CA02	CA07	DB01	
GA16						
AM104	BB05	BB14	BB17	BB18	BB25	
	BB27	BB28	BB30	BB32	BB33	
CC01	DD52					
						10